

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
AN 1993-088759 [11] WPIX Full-text
DNC C1993-039461
TI Polypropylene foamed particles for mfg. foam-moulded parts for automobiles
- prepared by foaming propylene random copolymer particles in dispersing
medium in presence of foaming agent in mould.
DC A17 A32 A95 Q17
PA (JASY) JSP CORP
CYC 1
PI JP--05032815 A 19930209 (199311)* 6p C08J-009-16 <--
JP--2880834 B2 19990412 (199920) 7p C08J-009-16
ADT JP--05032815 A 1991JP-0215793 19910801; JP--2880834 B2 1991JP-0215793
19910801
FDT JP--2880834 B2 Previous Publ. JP--
PRAI 1991JP-0215793 19910801
IC ICM C08J-009-16
ICS B29C-067-22; B60R-019-22; C08J-009-228
ICA B29C-039-00; B29C-044-00
ICI B29K-023:00, B29K-105:04; C08L-023:14
AB JP 05032815 A UPAB: 19931122
Propylene random copolymer with a melting point of less than 153 deg.C and a Vicat
softening point of more than 132 deg.C is used as the base resin. The propylene
random copolymer is, e.g. an ethylene-propylene random copolymer (EPRC-1) with a
melting point of 147 deg.C and a Vicat softening point of 134 deg.C. The
polypropylene foamed particles are prepared by the foam-moulding of the propylene
random copolymer particles with a particle diameter of 0.5-3 mm in a dispersing
medium, such as water, in the presence of a foaming agent, such as CO2 or propane,
in a mould. USE/ADVANTAGE - Used as a cushioning, shock-absorbing and building
material and for automobile parts. It has high cushioning and shock-absorbing
properties.
In an example, 100 pts. weight of EPRC-1 particles, 15 pts. weight of a 10 weight%
of calcium phosphate aqueous solution, 290 pts. weight of water and 4.0 pts. weight
of dry ice were charged in a closed mould, heated at 152 deg.C for 30 min. (at a
pressure of 25 kg/cm2 G) and discharged in the atmosphere to give foamed particles
with an expansion ratio of 1200%. The foamed particles were charged in a closed
mould (30x30x6 cm) and heated with a foaming vapour with a pressure of 3.2 kg/cm2 G
to form a mould Dwg.0/0
FS CPI GMPI
FA AB
MC CPI: A04-G06; A04-G09; A11-B06C; A12-H09; A12-R01; A12-S04A2; A12-T04

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-32815

(43) 公開日 平成5年(1993)2月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/16	C E S	7148-4F		
B 2 9 C 39/00		2126-4F		
67/22		9268-4F		
// B 2 9 K 23:00		4F		
105:04		4F		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-215793	(71) 出願人	000131810 株式会社ジエイエスピー 東京都千代田区内幸町2-1-1 飯野ビル
(22) 出願日	平成3年(1991)8月1日	(72) 発明者	桑原 英樹 栃木県宇都宮市鶴田町879-23
		(72) 発明者	佐々木 秀浩 栃木県宇都宮市西川田町1067-5 コーポラス I I 202号室
		(72) 発明者	塩谷 暁 栃木県宇都宮市築瀬町1785-31 原昇会館301号室
		(74) 代理人	弁理士 細井 勇

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂発泡粒子及び型内成型体

(57) 【要約】

【目的】 従来の金型及び成型機をそのまま用いても、成型性等の特性を損なうことなく優れた剛性を備えた型内成型体を得ることができるポリプロピレン系樹脂発泡粒子と、その型内成型体を提供することを目的とする。

【構成】 ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の基材樹脂として、融点が153℃以下で且つビカッ軟化点の132℃以上であるプロピレン系ランダム共重合体を採用する。その発泡粒子を複数用いて型内成型体を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点が 153°C 以下で且つピカット軟化点が 132°C 以上であるプロピレン系ランダム共重合体を基材樹脂とすることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

【請求項2】 請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子の複数から構成される型内成型体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリプロピレン系樹脂発泡粒子及びその発泡粒子からなる型内成型体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成形型内に充填して加熱発泡させて得られる型内成型体は、緩衝性、反発弾性に優れ、軽量で加熱変化が小さいことから緩衝材、断熱材、建築資材、自動車部品等の広範な用途に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のようなポリプロピレン系樹脂発泡粒子の型内成型体は、例えば自動車バンパー用芯材等の如き衝撃吸収の用途においては上述の如き特性に加え、さらに優れた剛性が要求される。一般に、このような剛性を高めようすると融点が高めの基材樹脂からなる発泡粒子を用いざるを得ない。高融点の基材樹脂からなる発泡粒子を用いて型内成型するためには、発泡粒子の加熱に使用する蒸気の圧力（温度）を高めなければならない、従来の成型に比較して高エネルギーが必要となりコストアップを余儀無くされる。また、このような発泡粒子を用いて型内成型するためには、金型全体の耐圧性能や移動型を移動させるためのシステムの耐圧性能を向上させなければならない、従来から使用されている成型機をそのまま使用することが不可能となり、更なるコストアップにつながる問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は上記課題に鑑み、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の型内成型体の剛性を向上させるため、かかる剛性と発泡粒子の基材樹脂におけるピカット軟化点に着眼して研究を重ねた結果、その基材樹脂における融点が従来程度のものであってもピカット軟化点が高い樹脂の発泡粒子からなる型内成型体のほうが剛性に優れていることを見出すと共に、このような発泡粒子を用いた場合には従来の金型及び成型機がそのまま使用することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、融点が 153°C 以下で且つピカット軟化点が 132°C 以上であるプロピレン系ランダム共重合体を基材樹脂とすることを特徴とするものである。また本発明の型内成型体は、上記特定の基材樹脂からなるポリプロピレン系樹脂発泡粒子の複数から構成されていることを

特徴とするものである。

【0006】本発明の発泡粒子及び型内成型体を構成する基材樹脂は、プロピレン系ランダム共重合体である。プロピレン系ランダム共重合体としては、プロピレンとエチレンのランダム共重合体、プロピレンとブテンのランダム共重合体、プロピレンとエチレンとブテンのランダム共重合体等が挙げられ、なかでもプロピレン成分が90重量%以上のものが特に好ましい。これらの共重合樹脂は架橋したものでも無架橋のものでもよいが、無架橋のものが望ましい。

【0007】また上記のプロピレン系ランダム共重合体は融点が 153°C 以下であり、しかもピカット軟化点が 132°C 以上のものである。ピカット軟化点が前記の温度条件を満たしていても融点が 153°C を超える基材樹脂からなる発泡粒子の場合、型内成型時のスチーム圧を $5.0\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ を超える高い圧力とする必要があり、従来の金型及び成型機（いずれもその耐圧が $5.0\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ ）を使用することができない。一方、融点が上記の温度条件を満たしたものであってもピカット軟化点が 132°C 以下の基材樹脂からなる発泡粒子の場合は、かかる発泡粒子を用いて型内成型してなる成型体の剛性が低くなるという不具合がある。なお上記基材樹脂の融点は 143°C 以上であることが好ましい。本発明でいうピカット軟化点とは、JIS K 7206のA法により測定して求めた値をいう。

【0008】上記基材樹脂からなる発泡粒子は例えば、以下のような方法で得られる。即ち密閉容器内で前述したプロピレン系ランダム共重合体粒子を発泡剤の存在下で、水等の分散媒に分散させ、該樹脂粒子の軟化温度以上の温度に加熱して前記粒子内に発泡剤を含浸させ、しかる後容器の一端を開放し、容器内圧力を発泡剤の蒸気圧以上の圧力に保持しながら前記粒子と水とを同時に容器内よりも低圧の雰囲気下（通常は大気圧下）に放出して粒子を発泡せしめる等の方法である。

【0009】プロピレン系ランダム共重合体粒子は粒径が $0.3 \sim 5\text{mm}$ 、特に $0.5 \sim 3\text{mm}$ のものをを用いることが好ましい。また発泡に用いる発泡剤としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロブタン、シクロヘキサン、トリクロロフロロメタン、ジクロロジフロロメタン、クロロフロロメタン、トリフロロメタン、1,2,2,2-テトラフロロエタン、1-クロロ-1,1-ジフロロエタン、1,1-ジフロロエタン、1-クロロ-1,2,2,2-テトラフロロエタン等の揮発性発泡剤や、窒素、二酸化炭素、アルゴン、空気等の無機ガス系発泡剤が用いられる。なかでもオゾン層の破壊がなく且つ安価な無機ガス系発泡剤が好ましく、特に窒素、空気、二酸化炭素が好ましい。発泡剤の使用量は、通常共重合体粒子100重量部当り、2～50重量部であり、得ようとする発泡粒子の発泡倍率と発泡温度との関係で適宜選定される。樹脂粒子を分散させるための発散媒としては、樹脂粒子

3

を溶解しないものであれば良く、このような分散媒としては例えば水、エチレングリコール、グリセリン、メタノール、エタノール等が挙げられるが、通常は水が使用される。

【0010】樹脂粒子を分散媒に分散せしめて発泡温度に加熱するに際し、樹脂粒子相互の融着を防止するために融着防止剤を用いることができる。融着防止剤としては水等に分解せず、加熱によって溶解しないものであれば無機系、有機系を問わず使用可能であるが、一般には無機系のものが好ましい。無機系の融着防止剤としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、塩化デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤が好適である。上記融着防止剤としては平均粒径0.001~100 μm 、特に0.001~30 μm のものが好ましい。融着防止剤の添加量は共重合体粒子100重量部に対し、通常は0.01~10重量部が好ましい。また乳化剤は共重合体粒子100重量部当たり、通常0.001~5重量部添加することが好ましい。

【0011】本発明において、発泡せしめる共重合体粒子中には二次結晶が存在することが好ましい。この二次結晶が存在する共重合体粒子を発泡せしめて得られた発泡粒子は成型性が優れたものとなる。二次結晶の存在は、得られる発泡粒子の示差走査熱量測定によって得られるDSC曲線に、共重合体の所謂融解時の吸熱に起因する固有ピークと高温ピークよりも高温側の高温ピークが現れるか否かによって判定することができる。固有ピークと高温ピークとは、同一のサンプルの示差走査熱量測定を2回行うことによって判定できる。この方法では、まずサンプル（樹脂）1~3mgを示差走査熱量計によって10°C/分で220°Cまで昇温測定して第1回目のDSC曲線を得、次いで220°Cから40°C付近まで10°C/分の速度で降温し、再度10°C/分で220°Cまで昇温測定して第2回目のDSC曲線を得る。このようにして得た2つのDSC曲線を比較して固有ピークと高温ピークとを判別することができる。

【0012】固有ピークとは、共重合体の所謂融解に伴う吸熱ピークであるから、第1回目のDSC曲線にも第2回目のDSC曲線にも現れるピークであり、ピークの頂点の温度は第1回目と第2回目とで多少異なる場合もあるが、その差は5°C未満、通常は2°C未満である。一方、高温ピークとは、第1回目のDSC曲線において上記固有ピークよりも高温側に現れる吸熱ピークである。二次結晶性の存在はこの高温ピークが現れることによって確認され、実質的な高温ピークが現れない場合には二次結晶が存在しないものと判定される。上記2つのDSC曲線において第2回目のDSC曲線に現れる固有ピークの頂点の温度との差は大きいことが望ましく、両者の温度差は5°C以上、特に10°C以上が好ましい。

4

【0013】無機ガス系発泡剤を用いた場合には、二次結晶を有する発泡粒子は、一般に耐圧容器内において共重合体粒子をその融解終了温度以上に昇温することなく、融点-20°C程度以上、融解終了温度未満の温度において十分な時間、通常5~90分間、好ましくは15~60分間保持することにより得ることができる。またこのような温度に保持して二次結晶を形成せしめた粒子の場合、共重合体粒子を容器内よりも低圧雰囲気下に放出して発泡させる際の発泡温度（放出時の温度）は融解終了温度以上であっても、前記高温ピーク以下の温度であれば成型性良好な発泡粒子を得ることができる。尚、上記温度保持は温度管理のしやすさから言って、複数回に分割して異なる温度で行うことが望ましい。この場合、先の保持温度より後の保持温度を高くする方法が採用される。そして最終保持温度を発泡温度とすることが望ましい。

【0014】本発明では、共重合体粒子と分散媒とを容器内より低圧の雰囲気下に放出して発泡せしめる発泡温度は、共重合体粒子の軟化温度以上の温度であるが、特に融点付近の温度が好ましい。好適な発泡温度範囲は無架橋のものと架橋のものでは異なるが、無架橋のものは、融点-5°C以上で融点+15°C以下、特に融点-3°C以上で融点+10°C以下が好ましい。更に発泡温度にまで加熱する際の昇温速度は1~10°C/分、特に2~5°C/分が好ましい。発泡性の共重合体粒子と分散媒とを容器内より放出する雰囲気は、容器より低圧であればよいが、通常は大気圧下である。

【0015】尚、上記共重合体の融点とは示差走査熱量計によってサンプル約6mgを10°C/分の昇温速度で220°Cまで加熱し、その後10°C/分の降温速度で約50°Cまで冷却し、再度10°C/分の速度で220°Cまで昇温した時に得られるDSC曲線における吸熱ピーク（固有ピーク）の頂点の温度である。また融解終了温度とは上記の如く測定によって得られる2回目のDSC曲線の吸熱ピーク（固有ピーク）における融解終了温度を意味する。また共重合体粒子の軟化温度とは、ASTM-D-648法において、荷重4.6kg/cm²の条件で求めた軟化温度を意味するものである。

【0016】本発明の型内成型体は、上記のようにして得た発泡粒子を必要に応じて無機ガス又は無機ガスと揮発性発泡剤との混合ガスにより加圧熟成して粒子内に所定の内圧を付与した後、成型用型内に充填して加圧水蒸気等により加熱して粒子相互を融着せしめ、以て型通りに成型された成型体として得られる。尚、本発明の型内成型体の発泡倍率は成型体の使用目的に応じて適宜選択されるが、特に1.8倍以下の（好ましくは5倍以上とした）場合に、剛性の向上に効果的である。また本発明型内成型体は剛性に優れたものであるため、例えば自動車のバンパー用芯材等のエネルギー吸収材としての用途に適用すると殊に有効である。

【0017】

【実施例】

実施例1～6及び比較例1～6

表1に示す融点及びピカット軟化点からなるプロピレン系ランダム共重合体粒子（1粒子当たりの重量＝2mg）100重量部に対し、リン酸三カルシウムの10重量％水溶液15重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2重量部、水290重量部、及び表1に示す種類（CO₂：二酸化炭素、F-12：ジクロロジフロロメタン）と量の発泡剤を配合し（尚、CO₂はドライアイスで配合）、密閉容器内で攪拌しながら表1に示す発泡温度まで昇温し（容器内温度の最高温度をこの発泡温度とした）、同温度で30分間保持した。その時（発泡直前）の容器内の平衡蒸気圧を表1に示す。続いて、発泡剤としてCO₂を使用した実施例及び比較例については、炭酸ガスにより前記蒸気圧を維持しつつ、また発泡剤としてF-12を使用したものについては空気により容器内圧力を25kg/cm²・Gに維持しつつ、容器の一端を開放し、容器内容物を大気圧下に放出して発泡粒子を得た。得られた発泡粒子の平均嵩発泡倍率を表1に示す。得られた発泡粒子はいずれも二次結晶の存在が認め

られた。次に、得られた発泡粒子を30cm×30cm×6cmの内容積をもつ金型に充填し、表2に示す成型蒸気圧で発泡粒子を加熱した後、冷却して型内成型体を得た。得られた成型体の発泡倍率は表1に示す通りである。また成型体の成型性及び剛性を下記のようにして評価し、その結果について表2に併せて示した。

【0018】〔成型性〕…スチーム圧5kg/cm²・G以下で成型を行い、得られた成型体を幅25mm、高さ50mm、長さ150mmに切り出し、幅方向に横断する深さ（高さ）20mmの溝をカッターにて形成し、切り出しサンプルを降り曲げて該溝より破断させ、その破断面の融着度合いを観察し、以下の基準により評価した。

○：材料破壊の割合が50％以上（粒子間破壊の割合が50％未満）

×：材料破壊の割合が50％未満（粒子間破壊の割合が50％以上）

〔剛性〕…成型体を用い、JIS Z 0234のA法により応力-びずみ曲線を作成し、50％圧縮時の応力（kgf/cm²）を測定して評価した。

【0019】

【表1】

	プロピレン系ランダム共重合体粒子				発泡粒子の製造条件			発泡粒子の平均発泡倍率(倍)
	共重合体の種類	成分割合(重量%)	融点(°C)	ビカット軟化点(°C)	発泡剤	発泡温度(°C)	容器内の平衡蒸気圧 ($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$)	
実施例	1 エチレン-プロピレンランダム共重合体	エチレン:2.5	143	133	CO_2 (4.5部)	148	22 ($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$)	17
	2 エチレン-プロピレン-ブテン共重合体	エチレン:1.5 ブテン:1.8	145	133.5	CO_2 (4.0部)	150	25	12
	3 エチレン-プロピレンランダム共重合体	エチレン:2.4	145.5	136	CO_2 (4.0部)	150	25	12
	4 "	" : 2.4	147.0	134	CO_2 (4.0部)	152	25	12
例	5 "	" : 2.3	150.0	133	F-12 (6.0部)	155	11.5	12
	6 "	" : 2.2	152.5	137	CO_2 (4.5部)	157	25	17
	1 エチレン-プロピレンランダム共重合体	エチレン:2.5	144.0	130	CO_2 (4.5部)	149	22 ($\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$)	17
比較例	2 "	" : 2.4	146	130.5	CO_2 (4.0部)	151	25	12
	3 "	" : 2.4	149	131.0	CO_2 (4.0部)	154	25	12
	4 "	" : 2.3	151	131.0	F-12 (8.0部)	156	15	12
	5 "	" : 2.2	154	133	CO_2 (4.0部)	159	25	12
	6 "	" : 2.2	154	137	CO_2 (4.5部)	159	25	17

[0020]

[表2]

9
10

		成型蒸気圧 (kg/cm ² ・G)	型内成型体の 発泡倍率 (倍)	評 価	
				成 型 性	剛 性
実 施 例	1	3. 2	1 1	○	6. 2
	2	3. 4	1 5	○	9. 4
	3	3. 5	1 5	○	9. 7
	4	3. 6	1 5	○	9. 8
	5	3. 8	1 1	○	9. 8
	6	4. 9	1 5	○	6. 7
比 較 例	1	3. 2	1 1	○	5. 8
	2	3. 3	1 5	○	8. 6
	3	3. 7	1 5	○	8. 7
	4	4. 0	1 5	○	8. 8
	5	5. 0	1 1	×	測定せず
	6	5. 0	1 5	×	〃

【0021】表1、2の結果より、本発明の発泡粒子は成型性に優れるものであり、しかも得られた成型体は剛性の高いものであることがわかる。一方、ピカット軟化点が本発明の特定温度範囲からはずれる共重合体を基材とする発泡粒子を用いて成型したもの（比較例1～4）は剛性に劣り、また融点が本発明の特定温度範囲からはずれる共重合体を基材とする発泡粒子を用いて金型及び成型機の耐圧の限界で成型したもの（比較例5～6）は、成型性に劣ることがわかる。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は基材樹脂として特定の温度条件を満たす融点及びピカット軟化点のプロピレン系ランダム共重合体を採用したものであるため、従来使用している金型及び成型機をそのまま用いても良好に型内成型を行うことができると共に、かかる発泡粒子を用いて得られる型内成型体は優れた剛性を備えたものとなる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 0 8 L 23:14

識別記号

庁内整理番号

7107-4J

F I

技術表示箇所